




**MANUFACTURE OF POLARIZING ELEMENT**

**Patent number:** JP54016575  
**Publication date:** 1979-02-07  
**Inventor:** NOOMAN UIRIAMU SHIYURAA  
**Applicant:** POLAROID CORP  
**Classification:**  
- international: B29D7/24; D06P3/58; G02B5/30  
- european:  
**Application number:** JP19780078504 19780628  
**Priority number(s):** US19770810996 19770629

**Also published as:**

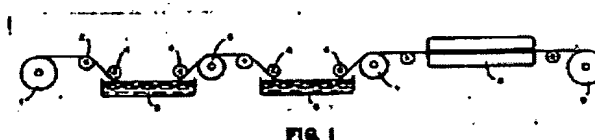
 EP0000209 (A1)  
 EP0000209 (B1)  
 IT1097458 (B)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP54016575

Abstract of corresponding document: **EP0000209**

A visible range light polariser with an iodine stained polyvinyl-alcohol film is prepared by treating the previously oriented and stained film with a borating solution containing a high level of potassium iodide. The insufficient red light dichroism resulting from this treatment can be avoided by incorporating zinc ions into the polariser after staining.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭54—16575

⑤Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開
D 06 P 3/58		25(5) K 2	6859—4H	昭和54年(1979)2月7日
B 29 D 7/24	1 0 1	104 A 6	7327—4F	発明の数 2
G 02 B 5/30		25(5) K 411	7348—2H	審査請求 未請求

(全 7 頁)

④偏光素子の製造方法

①特 願 昭53—78504  
②出 願 昭53(1978)6月28日  
優先権主張 ③1977年6月29日③アメリカ国  
(US)④810996  
⑦発 明 者 ノーマン・ウィリアム・シユラ

アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州レキシントン・デックス  
ター・ロード49  
⑧出 願 人 ボラロイド・コーポレーション  
アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州ケンブリッジ・テクノロジー  
イ・スクウェア549

⑨代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

明 細 書

1 発明の名称

偏光素子の製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) ポリビニルアルコールのフィルムを単軸方向に延伸し、この延伸したフィルムをヨウ素溶液中で着色し、加熱劣化に対して偏光子による赤色光の吸収を安定化させるのに有効な濃度の亜鉛イオンを含む水溶液中で前記着色フィルムを処理することを特徴とする偏光素子の製造方法。
- (2) 着色したフィルムをホウ酸水溶液中で処理する特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (3) 上記ホウ酸溶液がさらにヨウ化カリウムを含有する特許請求の範囲第2項に記載の方法。
- (4) 上記ホウ酸溶液中に上記亜鉛イオンを含有する特許請求の範囲第2項に記載の方法。
- (5) 上記亜鉛イオンが上記溶液中に塩化亜鉛を溶解することから由来する特許請求の範囲第4項に記載の方法。
- (6) 上記着色フィルムを上記亜鉛を含有するホウ

酸エステル化溶液中で処理する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(7) 上記亜鉛含有の上記ホウ酸エステル化溶液中に、更にヨウ化カリウムを含有する特許請求の範囲第6項に記載の方法。

(8) 上記ホウ酸エステル化溶液がホウ酸からなる特許請求の範囲第7項に記載の方法。

(9) 単軸方向に延伸されヨウ素で着色したポリビニルアルコールのフィルムからなる偏光シートにおいて、上記フィルムがヨウ素で着色されたのち、吸収された亜鉛イオンを、上記偏光子による赤色光の吸収が加熱劣化に対して安定化されるような濃度に含有することを特徴とする偏光シート。

(10) 更に上記ポリビニルアルコールとホウ酸の複合物を含有する特許請求の範囲第9項の偏光子。

(11) 更にヨウ化カリウムを含有する特許請求の範囲第9項の偏光子。

(12) 更にヨウ化カリウムを含有する特許請求の範囲第10項の偏光子。

3 発明の詳細な説明

本発明は偏光素子の製造方法に関する。

直線光偏光子は一般に伝達媒質の異方性特性により、一定の電磁輻射ベクトルに沿って振動している輻射線を選択的に通過させ、別の電磁輻射ベクトルに沿って振動している電磁輻射線を吸収する性質によるものである。二色性偏光子は吸収性の異なった直線偏光子である、即ちそれはそれらの偏光能力を入射する光波を吸収するベクトルの異方性に負うものである。二色性媒質に入つた光は高、低二つの異なる吸収係数に遭遇する。出て来る光は主として低吸収の方向へ振動する。

最も広く用いられているタイプの合成偏光子は、それは本発明の指向している偏光子でもあるが、ポリビニルアルコール-ヨウ素の複合した偏光子である。それはポリビニルアルコール内に含有された線状ポリ硫化物からなる。ポリビニルアルコールのマトリックスを同一方向に配向することにより、吸収体の遷移モーメントもそのように配向され、このものは視覚上と二色性となる。

ポリビニルアルコールフィルム偏光子は一般に

両面に着色剤が適用できることも開示されている。

このあとの1945年5月15日付でアレキサンダー・トーマスに対して特許された米国特許第2,375,963号にはヨウ素着色した偏光子の製造工程において、ヨウ素着色ののち洗浄することを本質的に特徴とする改良法が記載されている。これは未結合のヨウ素を除き、より安定な製品を造る結果となる。

上記偏光素子における大きな改良が、1950年11月28日付でマーク・ヘイマン・ジュニア等に対して特許された米国再特許第2,329,777号中に説明されている。それはヨウ素着色されたポリビニルアルコール偏光子の上に保護膜層を含むことを特徴とするものである。その表面の層はポリビニルアルコールのエステルからなり、そのエステルは多塩基酸またはその誘導体のエステルである。詳しく言えば無機多塩基酸であり、更に詳しく言えばホウ酸である。それによつてポリビニルアルコール-ポリビニルボレートの混成物(hybrid)の形態を提供する。このホウ酸エステル化

特開昭54-16575(2)

プラスチック支持体を含み、それは適当な異方性の材料であれば何でも良いが、好ましくはセルローズ アセテート プチレートである。支持体はフィルムの寸法的安定性を与えると共に、カバー或は保護層素として役立つ。勿論それは透明でなければならぬ。

ポリビニルアルコールを延伸し、次にヨウ素を含有する二色性の着色剤で染色することを含むヨウ素で着色された二色性偏光素子の製造は良く知られており、例えば1941年4月8日付で特許されたエドウィン・H.ランドの米国特許第2,237,567号に開示されている。その特許に従えば、先づポリビニルアルコールの注型シート又はフィルムをまずこの物質の水溶液から造ること、そして乾燥された注型シートはそれから延伸により伸張させることの出来る温度迄、好ましくは乾燥雰囲気中で加熱することが開示されている。更にその特許中には延伸されたシートは上述のように支持体のシートに結合してもよいことも開示されている。そして延伸されたシートは冷却後、その片面或は

(boration)工程は光偏光子に対して単に熱だけでなく湿分及び紫外線に対する安定性を著しく向上するものとして開示されている。これは着色された偏光素子をホウ酸溶液中で処理することによつて達成される。明らかに、光偏光子の表面に生成したエステルは正ホウ酸ポリビニルであると信じられている。エステル化反応は分子の配向度の若干の減少と反応した層の着色剤のロスを伴ふ。これは又シートの二色性の低下と、入射光の5ないし10%までの高い程度を通過させる性能劣化の原因となる。シートの主色も又青色の方向へ変化する、即ちシートはその全体的な青色の吸収効率の低いものとなる。

青二色性吸収の減少、即ちホウ酸エステル化された偏光子の暗色化は、ホウ酸溶液によつて浸透されるシート表面層の多くからヨウ素を除去することによつて防止することが出来る。このヨウ素を除去する方法の一つはヨウ素着色の後、ホウ酸溶液処理の前にシートを水で洗うことである。青色吸収の損失を避けるための適切な手法はホウ酸

特開昭54-16575(3)

エステル化溶液中に高水準のヨウ化カリウムを混入することである。明かにこれは青色色素の吸収の原色となるジ発色団(dichromophore)を強化する。前記材料がホウ酸エステル化され、乾燥された後、すぐれた青色ジ発色団の安定性と高水準の青色吸収が保たれる。然しながら加熱によつて赤色光の吸収における減少を来す重大な不安定性が加熱時におこり、これによつて重大な“赤色偏洩”が生ずるが、これは二枚のこのような偏光子が交叉する位置にある場合に特に顕著である。“赤色偏洩”は全く顕著であり、スペクトルの低い方の端、即ち青色の端において低い光偏洩を伴う偏光子の場合に特に顕著である。

本発明により、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硫酸亜鉛等のような安定化用亜鉛塩の形で亜鉛イオンを、着色後の偏光子の中に添加することにより、先行技術のヨウ素着色をしたポリビニルアルコール偏光子の上記“赤色偏洩”問題は実質的に除去される。安定化塩は好ましくは塩化亜鉛からなり、そしてホウ酸エステル化溶液中に適用される。

発色団の加熱時の劣化を阻止する。

本発明者は塩化亜鉛はヨウ素着色の偏光子の製造におけるレッドックスシステムに用いられて来たこと、そしてこのような使用は1943年8月31日付でエドウィンH.ランドに対して特許された米国特許第2,328,219号に記載されていることを知っている。ランドの方法はセロハンシートをヨード着色剤と接触させる前にヨウ化カリウムと塩化亜鉛からなる溶液中に浸漬することを述べている。換言すれば、先行技術の偏光子の製造における塩化亜鉛の使用は本発明で要求されるようなヨード着色の後ではなくて、着色の前になされている。本発明によつて達成される結果と上述の米国特許第2,328,219号、即ち塩化亜鉛を着色後のシートに加えない方法で達成される結果とを識別するために、本発明はヨウ素着色浴中に塩化亜鉛を含む実験を行い、得られた結果及びこれらの結果と本発明で達成された結果との相違について以下に論ずる。

一般に本発明の偏光子の製造においては厚さ

熱及び水分安定性の付与の外、ホウ酸溶液はシートの処理中にヨウ素着色が除かれるのを防止することも判つた。若しヨウ素着色した材料が単にヨウ化カリウムと塩化亜鉛だけで、ホウ酸を含まない溶液で処理されるときは、活性のヨウ素の多くは除かれることが判明した。

ポリビニルアルコールとヨウ素によつて生成する二色性複合物は色々な細長の同族体、例えば三ヨウ化物、五ヨウ化物等において生ずる。吸収ピークのスペクトル的な位置はジ発色団の細長によるから、可視領域の色々な部分について最高の効率を生ずる長短の細の単位の最適な相対濃度があることが判る。

偏光子中の亜鉛イオンの存在が赤色吸収の原因となるジ発色団の加熱時の劣化を減少させることは理論づけられる。この二色性赤の劣化は青色吸収の原因となるジ発色団と協力して作用するヨウ化カリウムによつて明かに増加する。従つて亜鉛イオンは本発明のヨウ素着色偏光子の赤色吸収を明かに安定化し、又このような吸収原因となるジ

0.038ないし0.051mmのポリビニルアルコールのシートをこの分野で良く知られた手法によつて正常の寸法の3.5ないし4倍に同一方向に延伸する。延伸されたポリビニルアルコールのシートを厚さ0.127ないし0.543mmのセルローズアセテートブチレート層の片面にラミネートする。このセルローズアセテートブチレートシートは延伸したポリビニルアルコールにラミネートされた面と反対の面を例えば米国特許第3,097,106号に開示されているような傷のつきにくいコーティングをしても良い。セルローズアセテートブチレートはポリビニルアルコールのシートにこの分野で知られた適当な方法でラミネートすることが出来るが、特に何らかの適当な撻着剤、好ましくはポリビニルアルコールの溶液からなる撻着剤によりラミネートすることが出来る。更にセルローズアセテートブチレート材料は撻着性の染料類を含んでも良く、それは偏光子帯に色をつけるような実務的機能をあたえる。

延伸されたポリビニルアルコールの露出した面

は、次にヨウ素着色浴の表面を通されるが、本質的にその表面に沿って浮流する。この浴は好ましくはヨウ素、ヨウ化カリウム及び水の混合物であつて、更にくしくは後に記載する。過剰のヨウ素着色剤はふきとつて、それからシートはヨウ化カリウム、ホウ酸、塩化亜鉛及び水を含むホウ酸エステル化組成物上に浮べられる。次に拭きとり、乾燥、脱付けをして、もう一枚のセルローズアセテートブチレートシートにラミネートされて偏光子の両面全部を保護する。

第1図は本発明の方法の説明図である。

第2図は“赤色・偏流”安定化用塩即ちヨウ化カリウムを含むないホウ酸エステル化溶液を通過した、ヨウ素着色光偏光子の波長に対する光学密度の関係をグラフとして示す図である。

第3図は第2図に類似しており、ホウ酸エステル化溶液中に塩化亜鉛のみを添加したときのヨウ素着色偏光子の光学密度を波長の函数として描いた図である。

第4図は第3図のように、ホウ酸エステル化溶

液着色剤で、好ましくは厚み0.381mmに上記偏光子にラミネートされる。

さて第1図について言えば、ラミネートされ延伸されたポリビニルアルコール-セルローズアセテートブチレート材料のロール1は適当なロール2の上を誘導されてヨウ素着色浴3の表面を横切つて引張られる。ポリビニルアルコールの層は浴の表面と接触するが、上層のセルローズアセテートブチレートは一般に浴面に接触しないように保たれる。ロール4は単なるガイドロールであつて浴の表面に層を浮べる働きをするものではない。ヨウ素着色剤の組成はヨウ素、ヨウ化カリウムと水であつて、好ましくは重量比で1/5.82/52.8である。浴の温度は35℃に保たれ、浴の表面を通過するウェツプの任意の点の滞留時間は約15秒である。ウェツプは浴をはなれると、単に湿つたタオルに過ぎないワイパー5を越つて浴6に同じ、そこでは浴3における処理と同様に、ヨウ化カリウム、ホウ酸、塩化亜鉛及び水が、好ましくは重量比で1.95/1.25/1/25.67からなる

特開昭54-16575(4)

液中にヨウ化カリウムのみを添加したときのヨウ素着色偏光子の光学密度を波長の函数としてグラフに描いて示す図である。

第5図はホウ酸エステル化溶液にヨウ化カリウムと塩化亜鉛の両者を添加したときの本発明の偏光子の光学密度を波長の函数としてグラフに描いて示す図である。

第6図はヨウ素浴中に塩化亜鉛を加え、一方ホウ酸エステル化溶液中にはヨウ化カリウムだけが存在するときのヨウ素着色光偏光子の光学密度を波長の函数としてグラフに描いて示す図である。

厚さ約1.5ミルのポリビニルアルコールのフィルムを原形寸法の3.6倍に単軸方向に延伸した。次いで延伸したシートは米国特許第3,097,106号に記載の方法に従つてポリエチレングリコールジメチルアクリレートのフィルムが上にコーティングされたセルローズアセテートブチレートのシートにラミネートされる。セルローズアセテートブチレートは適当な接着剤、例えばポリビニルアルコール、メタノール、交差結合剤及び水からなる

るホウ酸エステル化組成物の表面を牽引される。ホウ酸エステル化浴の温度は約165°Fであり、ウェツプの任意の点の滞留時間は<sup>25</sup>2.5秒である。この浴をはなれるとウェツプは第2の拭きとり箇所7に接触する。それは好ましくはその外側にタオルを巻きつけロールの内側から真空をかけられるような孔明けロールである。ロールの温度を保持させるために、その外面には静かに水をスプレーする。ウェツプは拭きとり乾燥をされたあとが8に向いそこで約94℃の空気を流にさらして乾燥したあとで再び巻きとられる。

二つの浴の処方の変更以外は本質的に上記に従つて造られた偏光子の試料を偏光子の熱安定性を測定するために乾燥状態で75℃に15時間さらした。以下の実施例において、色々な偏光子を比較した。特に可視スペクトルの光学密度について図2の第2から第6迄に示した。これは本発明の偏光子が先行技術の偏光子及び先行技術の手法の変形に従つて造られた偏光子の何れよりも優れていることを示している。

## 実施例 1

以下の変更をした第1図に関する記載した方法に従つて偏光子を製造した:

フィルム1 このフィルムはヨウ素及びヨウ化カリウムを含む第1浴とヨウ化カリウムと塩化亜鉛の両者を除外した第2浴にさらされた。従つて第1浴はヨウ素、ヨウ化カリウム及び水が重量比で1/15.82/328からなり、第2浴はホウ酸及び水が重量比で1/20.54からなる。

フィルム2 は第1浴はフィルム1と同様にヨウ素、ヨウ化カリウム及び水が重量比で1/15.82/328からなり、第2浴はホウ酸、塩化亜鉛及び水が重量比で1.25/1/25.67からなる浴を用いて製造された。

フィルム3 は第1浴は前二者と同様にヨウ素、ヨウ化カリウム及び水を重量比で1/15.82/328含み、第2浴はホウ酸、ヨウ化カリウム及び水を重量比で1/1.56/20.54含むもので造られた。

フィルム4 は前三者と同様な、ヨウ素、ヨウ化

特開昭54-16575(5)

カリウム及び水を重量比で1/15.82/328含む第1浴とホウ酸、ヨウ化カリウム、塩化亜鉛及び水を重量比で1.25/1.95/1/25.67を含む第2浴にさらされた。

フィルム5 はヨウ素、ヨウ化カリウム、塩化亜鉛及び水が重量比で1/15.82/12/328からなる第1浴とホウ酸、ヨウ化カリウム及び水を重量比で1/1.56/20.54を含む第2浴にさらされた。

それぞれのフィルムは乾燥したあと、試料を乾燥状態で75℃に15時間さらし、さらされた試料はカーリー(Cary)14型分光光度計にかけて偏光子の光学密度を波長の函数として測定した。それぞれの光学密度は第2図から第6図迄の図表に示した。各図において、実線は試料を75℃に15時間さらす前の試料の光学密度を渡し、破線は75℃に15時間さらした後の試料のそれを示す。 $d_z$ の表示をした曲線は試料偏光子の透過軸と分光光度計の偏光子の偏光軸が直交した時に得られた光学密度に関するもので、 $d_y$ の表示

をした曲線は試料偏光子の透過軸が分光光度計の偏光子の偏光軸と平行した時の試料偏光子の光学密度に関するものである。

はじめに第2図について言えば、加熱前及び加熱後の両曲線はその交叉位置において有意な青色減衰を示していることが明瞭である。このことは塩化亜鉛が本発明がその達成を意図した効果である赤色領域における偏光子の光学密度を有意に上料させたことが明瞭であることを除外すれば第3図の曲線に於いても真実である。

さて第4図を見ても、ヨウ化カリウムの存在は加熱前及び加熱後の両偏光子の青色減衰を實質的に消去した。然しながら赤色吸収は第3図に挙げられているものよりも低い。

本発明の好ましい偏光子の波長対光学密度を表す第5図は、ホウ酸化溶液中にヨウ化カリウムと共に塩化亜鉛を含むことにより“青色減衰”は實質的に減少し、又赤色反応即ち“赤色減衰”の減少が激高になることを示している。特に第4図の偏光子の光学密度が750 mμにおいて1以下で

あるのに、第5図の偏光子の光学密度が1.5以上であることに注目されたい。

第6図の曲線は亜鉛イオンを加えたときに相違をおこすことを明瞭に示している。亜鉛イオンはヨウ素着色偏光子の製造中のどこかに適用されるだけでは不十分であり、それはヨウ素着色工程に於いて適用されなければならない。例えば第4図と第6図を比較すれば、この二つの曲線の類似性に気がつかざるを得ない。熱安定化処理のあとのそれらは実際に殆んど同様である。このことから結論されることは、亜鉛イオンは着色剤中に存在するときは偏光子の光学的応答に大きな影響をもたないことである。若しあるとすれば、それは青色吸収を低下することである。

本発明により通めて効率の高い偏光子が製造され、それは一般的な場合だけではなく特殊な場合に有用性を見出した。そこでは交叉位置に於て絶対的な消光にできるだけ近い状況が必要とされたとえば潜在的に目に有害な極端に輝く可視光線に急にさらされる磨擦工その他によつて用いられ

る遮光眼鏡にかけるとなる場合である。

上記の製品及び製造法は本発明の特許請求に記載の範囲を逸脱することなく成る種の変更をなし得るものであるから、以上の記載に含まれている、或は添付の図面に示されているすべての事項は例示として説明されたものであり、それに制約される意味と解釈されるべきではない。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法の説明図である。

第2図は“赤色-薄緑”安定化用塩即ちヨウ化カリウムを含まないホウ酸エステル化溶液を通過した、ヨウ素着色光偏光子の波長に対する光学密度の関係をグラフとして示す図である。

第3図は第2図に類似しており、ホウ酸エステル化溶液中に塩化亜鉛のみを添加したときのヨウ素着色偏光子の光学密度を波長の函数として描いた図である。

第4図は第3図のように、ホウ酸エステル化溶液中にヨウ化カリウムのみを添加したときのヨウ素着色偏光子の光学密度を波長の函数としてグラ

フに描いて示す図である。特開昭54-16575(6)

第5図はホウ酸エステル化溶液にヨウ化カリウムと塩化亜鉛の両者を添加したときの本発明の偏光子の光学密度を波長の函数としてグラフに描いて示す図である。

第6図はヨウ素溶液中に塩化亜鉛を加え、一方ホウ酸エステル化溶液中にはヨウ化カリウムだけが存在するときのヨウ素着色光偏光子の光学密度を波長の函数としてグラフに描いて示す図である。

代理人 浅 村 昭  
外 4 名

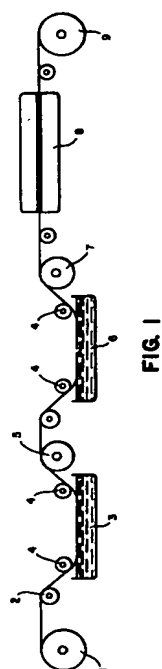


FIG. 1

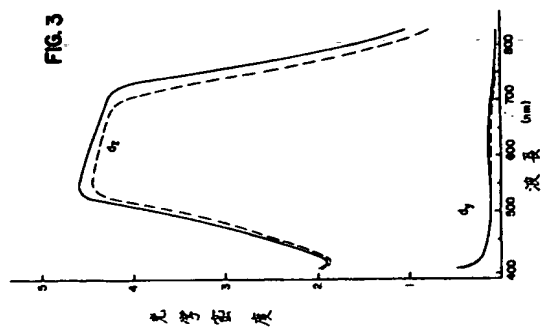
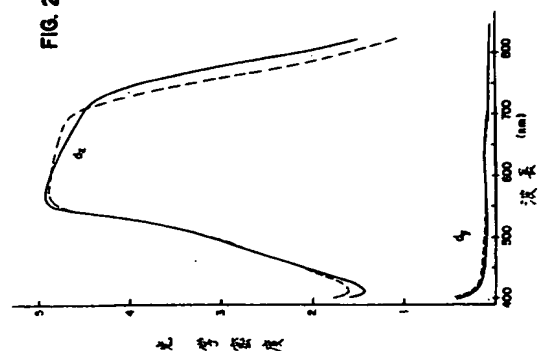


FIG. 2



特開昭54-16575(7)

